

Serial 11/293,844

abstract

PUB-NO: DE019843875A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19843875 A1

TITLE: Metal salen preparation in high yield for use
as
oxidation catalyst especially for enantiomeric
oxidations, using metal oxide as inexpensive
metal source

PUBN-DATE: March 30, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JAEDICKE, HAGEN	DE
KLATT, MARTIN JOCHEN	DE
RUFF, DETLEF	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
BASF AG	DE

APPL-NO: DE19843875

APPL-DATE: September 25, 1998

PRIORITY-DATA: DE19843875A (September 25, 1998)

INT-CL (IPC): C07F015/00, C07F013/00 , C07F007/00 , C07F003/02 ,
C07F001/08

EUR-CL (EPC): C07C251/24 ; C07C045/34, C07C046/08

ABSTRACT:

CHG DATE=20001004 STATUS=O>In the preparation of metal salens (I)
by
reaction of optionally mono- or poly-substituted salicylaldehyde with
a diamine
or an amine in a solvent at elevated temperature followed by reaction
of the
obtained salen with a metal compound, a metal oxide is used as the
metal

compound.

Serial # 11/293,844



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 43 875 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 07 F 15/00
C 07 F 13/00
C 07 F 7/00
C 07 F 3/02
C 07 F 1/08

⑰ Aktenzeichen: 198 43 875.3
⑳ Anmeldetag: 25. 9. 1998
㉑ Offenlegungstag: 30. 3. 2000

DE 198 43 875 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Jaedicke, Hagen, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE;
Klatt, Martin Jochen, Dr., 67117 Limburgerhof, DE;
Ruff, Detlef, Dr., 67067 Ludwigshafen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Metallsalenen

⑤⑦ Verfahren zur Herstellung von Metallsalenen durch Umsetzen eines ggf. einfach oder mehrfach substituierten ggf. optisch aktiven Salicylaldehyds mit einem ggf. optisch aktiven Diamin oder einem Amin bei erhöhter Temperatur in einem geeigneten Lösungsmittel und anschließendes Umsetzen des erhaltenen Salens mit einer Metallverbindung, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Metallverbindung ein Metall(II)oxid verwendet. Besondere Bedeutung besitzen Kobaltsalene, wie das als Oxidationskatalysator bekannte Salcomin und optisch aktive Mangansalene als Katalysatoren für asymmetrische Epoxidierungen von Olefinen. Durch die überraschend gefundene Möglichkeit, die bei der Verbrennung von metallhaltigen Destillationsrückständen gewonnenen Metalloxide direkt wieder für die Herstellung von Metallsalenen einzusetzen, eröffnet sich ein technisch interessanter Weg zu den Metallsalenen unter Vermeidung von Schwermetalle enthaltenden Abfällen.

DE 198 43 875 A 1

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Metallsalenen, insbesondere von Kobaltsalenen (N,N'-Bis-salicyliden-ethylendiimin-Kobalt(II)), welches unter dem Namen Salcomin bekannt und als Katalysator für die Oxidation von alkylierten Phenolen zu den entsprechenden alkylierten p-Benzochinonen technisch von Bedeutung ist (vgl. DE 33 02 498), sowie von Mangansalenen, die als Katalysator für asymmetrische Epoxidierungen von Olefinen (vgl. J. Synth. Org. Chem., Japan, Vol. 51, 11 (1995), Seiten 940-951) und insbesondere für die technische Herstellung von Oxophoron aus β -Isophoron Verwendung finden.

Metallsalene wurden erstmals von Pfeiffer et al. in Annalen 503 (1933), Seiten 84-130, beschrieben. Besondere Bedeutung unter den hierin als Nebenvalenzringe bezeichneten Verbindungen kommt dem Salcomin als Oxidationskatalysator sowie Mangansalenen zu. Bei bekannten Verfahren zur Herstellung von Salcomin wird die Umsetzung von Ethylendiamin und Salicylaldehyd zu dem sogenannten Salen und dessen Umsetzung mit einem Kobalt(II)-Salz zu dem Kobaltsalen in wäßriger oder in wäßrig-organischer Lösung vorgenommen.

Es wird auch die Gegenwart eines Puffers (z. B. in wäßriger Essigsäure-Natriumacetatlösung oder in einer Alkohol-Pyridin-Mischung) zum besseren Lösen der Schiff'schen Base aus Salicylaldehyd und dem Diamin empfohlen. Das ausfallende Salcomin muß schließlich abfiltriert, mehrfach gewaschen und getrocknet werden.

Nachteilig an diesem und an anderen bekannten Verfahren, die von D. Aymes et al. in Bull. Soc. Chim. France 1976, Seiten 1717-1721, zusammengestellt worden sind, ist vor allem die aufwendige Aufarbeitung. Darüber hinaus hat das erhaltene Salcomin hinsichtlich seiner katalytischen Wirkung nicht immer eine gleichbleibende Qualität.

In J. Chem. Educ. 66 (1989), Seiten 854-56, wird ein Verfahren zur Herstellung von Salcomin beschrieben, bei dem das Kobaltsalen mit Co(II)acetylacetonat als Kobaltverbindung umgesetzt wird. Nachteilig an diesem Verfahren sind die Verwendung dieser teuren Kobaltverbindung sowie relativ niedrige Ausbeuten an Salcomin.

In DE 33 02 498 B1 wird ein Verfahren zur Herstellung von Salcomin aus dem Salen und einem Kobaltsalz in flüssigem Reaktionsmedium vorgeschlagen, bei dem die Umsetzung in einem am Stickstoff substituierten Carbonsäureamid als Lösungsmittel durchgeführt und Kobaltcarbonat oder ein basisches Kobaltcarbonat ($2 \text{CoCO}_3 \cdot 3 \text{Co(OH)}_2$) als Kobaltverbindung eingesetzt wird.

Auch gemäß dem Verfahren von DE 44 35 158 A1 wird Kobaltcarbonat, basisches Kobaltcarbonat und/oder Kobaltacetat als Kobaltsalz verwendet.

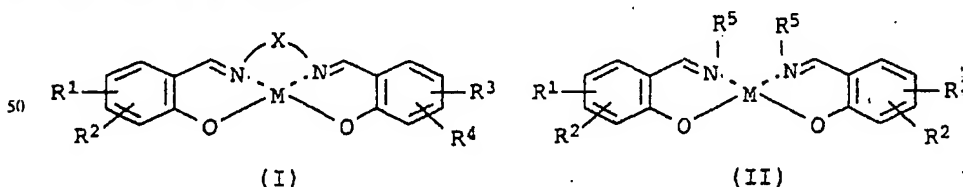
Nachteilig an diesen Verfahren ist, daß die einsetzbaren Kobaltsalze immer erst aus Kobalt selbst und/oder aus anderen Kobaltsalzen hergestellt werden müssen. Beispielsweise erhält man das Kobaltcarbonat technisch durch Lösen von metallischem Kobalt in Salpetersäure und Fällen des Carbonats aus der salpetersauren Lösung mit Natriumcarbonat.

Es wurde nun überraschender Weise gefunden, daß man zur Herstellung von Kobaltsalenen anstelle von Kobaltsalzen mit großem Vorteil auch Kobalt(II)oxid mit dem Salen zu Salcomin umsetzen kann.

Es wurde weiterhin gefunden, daß auch andere Metall(II)oxide mit Salenen sehr vorteilhaft zu Metallsalenen umgesetzt werden können, sowie daß diese Anwendbarkeit der Metall(II)oxide recht allgemein, d. h. auch für substituierte und anders aufgebaute Salene gegeben ist.

Dies ist für die Herstellung von Metallsalenen in industriellem Maßstab von großer Bedeutung, da die Metalloxide oft wesentlich besser verfügbar und einfacher herstellbar sind als die Salze der Metalle. Schwermetall-haltige Destillationsrückstände werden oft verbrannt und die Metalloxide aus der Flugasche isoliert. Durch die von uns gefundene überraschende Möglichkeit, diese Oxide direkt wieder für die Herstellung von Metallsalenen einzusetzen, eröffnet sich ein technisch interessanter Weg zur Herstellung von Metallsalenen unter Vermeidung von Schwermetallabfällen. Dies ist z. B. für die Salcominherstellung von besonderer Bedeutung, da Kobalt recht teuer ist und der Preis und die Verfügbarkeit von Kobalt auf dem Weltmarkt nicht stabil sind.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend ein Verfahren zur Herstellung von Metallsalenen, insbesondere von Metallsalenen der allgemeinen Formeln I oder II



in der

X für eine ggf. durch eine oder mehrere niedere Alkylgruppen oder eine Phenylgruppe substituierte, ggf. optisch aktive Ethylengruppe, einen ggf. durch eine oder mehrere niedere Alkylgruppen substituierten, ggf. optisch aktiven Cyclopent-1,2-ylen-Rest oder Cyclohex-1,2-ylen-Rest oder einen o-Phenylen-Rest steht,

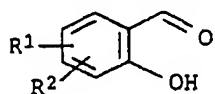
R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder ungleich sind und für H oder eine verzweigte oder unverzweigte, ggf. optisch aktive Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen, vorzugsweise für eine Methyl-, Ethyl- oder tert.-Butyl-gruppe, oder eine Alkoxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, eine ggf. optisch aktive Aralkylgruppe, vorzugsweise eine Triphenylmethylgruppe, eine ggf. optisch aktive 2'-Phenyl-1'-propyl-gruppe, oder eine ggf. optisch aktive 2'-Phenyl- α -Naphthyl-gruppe, für Chlor oder eine Nitrogruppe stehen,

oder aber

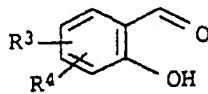
R^1 und R^3 für einen anellierten Benzolring stehen und

R^2 und R^4 für einen optisch aktiven 2'-Phenyl- α -naphthyl-Rest stehen, R^5 für eine ggf. substituierte Phenylgruppe oder eine ggf. optisch aktive 1'-Carboxy-1'-alkanyl-gruppe steht, und

M für eines der Metalle Co, Ni, Cu, Mn, Mg, Zn oder Sn steht,
durch Umsetzen von etwa 2 Mol eines ggf. einfach oder mehrfach substituierten Salicylaldehyds der allgemeinen Formeln III und/oder der allgemeinen Formel IIIa

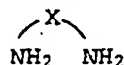


(III)



(IIIa)

mit etwa 1 Mol eines Diamins der allgemeinen Formel IV bzw. durch Umsetzen von etwa 2 Mol eines ggf. substituierten Salicylaldehyds der allgemeinen Formeln III und/oder IIIa mit etwa 2 Mol eines Amins der allgemeinen Formel V



(IV)



(V)

bei erhöhter Temperatur in einem geeigneten, ggf. geringe Mengen Wasser enthaltendem organischen Lösungsmittel, unter Inertgasatmosphäre und anschließendes Umsetzen mit einer Verbindung eines der für M angegebenen Metalle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Verbindung eines der für M angegebenen Metalle ein Oxid der Formel MO dieses Metalles verwendet.

Dieser Befund war sehr überraschend, da gemäß DE 33 02 498 bei der Testung anderer Kobaltverbindungen auf ihre Eignung für die Herstellung von Salcomin festgestellt wurde, daß beispielsweise bei Verwendung von Co(OH)_2 nur Salcominausbeuten von etwa 78% erzielt werden konnten, was wegen der hohen Preise für Kobaltsalze untragbar ist. Weiterhin wurde festgestellt, daß die katalytische Wirkung für die Oxidation von Trimethylphenol bei Verwendung von einem mittels Co(OH)_2 hergestellten Salcomin um etwa 10 bis 15% geringer war. So kam man in loc. cit. zu dem Ergebnis, daß nur aus CoCO_3 bzw. aus Kobaltdihydroxidcarbonat hergestelltes Salcomin einen unverändert guten Umsatz zeigte.

Die Verwendung von CoO wurde in loc. cit. nicht untersucht. Überraschender Weise ist das mit Hilfe von CoO hergestellte Salcomin außerordentlich aktiv.

Als Salicylaldehyde der allgemeinen Formeln III bzw. IIIa kommen für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere der unsubstituierte Salicylaldehyd, 5-Chlor- und 3,5-Dichlor-salicylaldehyd, 5-tert.-Butyl- und 3,5-Di-tert.-butyl-salicylaldehyd, 3-Methyl- und 3,5-Dimethyl-salicylaldehyd, 3-Nitro- und 3,5-Dinitrosalicylaldehyd, 3-Methyl-5-tert.-butyl-salicylaldehyd, Salicylaldehyd mit einem optisch aktiven 2'-Phenyl-1'-propanyl-rest in 5-Stellung, Salicylaldehyd mit einem optisch aktiven 2'-Phenyl-1'-propanylrest in 5-Stellung und einer Methylgruppe in 3-Stellung oder Salicylaldehyd mit einem anellierten Phenylring in 3,4-Stellung und einer optisch aktiven 2'-Phenyl-1'-naphthylgruppe in 5-Stellung, insbesondere der unsubstituierte Salicylaldehyd, 3-Chlor-salicylaldehyd, 3,5-Dichlor-salicylaldehyd und 3,5-Di-tert.-butyl-salicylaldehyd in Betracht.

Als Diamin der allgemeinen Formel IV kommen insbesondere unsubstituiertes Ethylendiamin, 1,2-Propylen-diamin, 2,3-Butylendiamin oder optisch aktives substituiertes Ethylendiamin, ggf. optisch aktives substituiertes 1,2-Cyclohexyl-diamin, 1,2-Cyclopentyl-diamin und o-Phenylen-diamin, insbesondere Ethylendiamin, 1,2-Cyclohexylamin und o-Phenylen-diamin in Betracht.

Als Amine der allgemeinen Formel V kommen besonders Anilin und ggf. optisch aktive α -Aminosäuren, wie Alanin, Glycin, Valin, Leucin, insbesondere Anilin und Alanin, in Betracht.

Die Wahl des geeigneten Lösungsmittels hängt von den jeweils verwendeten Reaktanten ab.

Allgemein haben sich Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMA), Xylol, Toluol, 2-Ethylhexanol oder Gemische von Propylencarbonat oder DMF mit etwa 5 Gew.-% Wasser als geeignete Lösungsmittel erwiesen. Das jeweils erfolgreichste Lösungsmittel kann auf einfache Weise in Vorversuchen ermittelt werden.

Beispielsweise haben sich für die Herstellung von Salcomin Propylencarbonat, DMF, DMA, γ -Butyrolacton oder 2-Ethylhexanol, insbesondere Propylencarbonat und DMF, als besonders vorteilhaft erwiesen.

Für die Herstellung von Mangansalzen hat sich die Verwendung von DMF, Xylol oder aber von etwa 5 Gew.-% Wasser enthaltendem DMF als besonders günstig erwiesen.

Zur Herstellung von Kupfer- oder Nickelsalzen der allgemeinen Formel I haben sich Propylencarbonat, γ -Butyrolacton, Dimethylformamid oder Xylol als vorteilhafte Lösungsmittel erwiesen.

Das Lösungsmittel verwendet man im allgemeinen in Mengen von 0,3 bis 2 Liter, insbesondere von 0,5 bis 1 Liter pro Mol Salicylaldehyd der Formel III.

Als Metalloxide können in dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Vorteil Kobalt(II)oxid, Nickel(II)oxid, Kupfer(II)oxid, Mangan(II)oxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid und Zinn(II)oxid, insbesondere Kobalt(II)oxid, Nickel(II)oxid, Kupfer(II)oxid und Mangan(II)oxid, eingesetzt werden.

Die Metalloxide verwendet man im allgemeinen in Mengen von etwa 0,2 bis 0,8 mol, vorzugsweise etwa 0,5 mol, Metalloxid pro mol Salicylaldehyd.

Die Metall(II)oxide erhält man, soweit sie nicht als solche in der Natur vorkommen, durch starkes Erhitzen von Metalloxiden mit gemischter Wertigkeit, von Metallhydroxiden, Metallnitraten, Metallcarbonaten oder aber von organischen Metallverbindungen. Verbrennt man beispielsweise die Salcomin enthaltenden Destillationsrückstände aus der Produktion von Trimethylbenzochinon durch Oxidation von Trimethylphenol in Gegenwart von Salcomin, so gewinnt man das in den Destillationsrückständen enthaltene Kobalt in Form von CoO in der Flugasche.

Man kann nur Kobalt(II)oxid verwenden. Beim Erhitzen von Kobaltoxiden auf Temperaturen von $> 960^\circ\text{C}$ erhält man

aber auch ausschließlich Kobalt(II)oxid.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im allgemeinen so vor, daß man den Salicylaldehyd der allgemeinen Formeln III und/oder IIIa in einem geeigneten Lösungsmittel mit dem Diamin der allgemeinen Formel IV oder dem Amin der allgemeinen Formel V bei Temperaturen von 0 bis 100, vorzugsweise 30 bis 60°C, zu dem entsprechenden Salen kondensiert. Zur Herstellung von sogenannten unsymmetrischen Salenen setzt man im allgemeinen zunächst 1 mol eines Salicylaldehyds der allgemeinen Formel III mit 1 mol des Diamins der allgemeinen Formel IV um und die erhaltene Schiffische Base anschließend mit 1 mol des Salicylaldehyds der allgemeinen Formel IIIa zu dem entsprechenden unsymmetrischen Salen. Dieses Salen, vorzugsweise jedoch direkt das dieses Salen enthaltende Reaktionsgemisch, wird anschließend mit dem Metalloxid versetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch noch 1 bis 10, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 Stunden auf die Reaktionstemperatur erhitzt.

Als Reaktionstemperaturen für die Umsetzung der Salenen mit dem Metalloxid haben sich Temperaturen von etwa 100 bis 200°C, vorzugsweise 110 bis 160°C, als vorteilhaft erwiesen.

Die erfindungsgemäße Umsetzung wird im allgemeinen unter Inertgasschutz durchgeführt. Beim Arbeiten unter Luftzutritt findet – beispielsweise bei Verwendung von Mangan(II)oxid – gar keine Umsetzung statt, während bei Verwendung von Kobalt(II)oxid nur eine Verringerung der erzielten Ausbeute zu beobachten ist. Als Inertgas hat sich insbesondere Stickstoff bewährt.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können die als Katalysatoren für Oxidationen, insbesondere enantioselektive Oxidationen, begehrten Metallsalene der allgemeinen Formeln I und II, insbesondere der allgemeinen Formel I, auf einfache Weise und mit guten Ausbeuten unter Verwendung von leicht zugänglichen Metallverbindungen hergestellt werden. Durch die überraschend gefundene Möglichkeit, die bei der Verbrennung von metallhaltigen Destillationsrückständen gewonnenen Metalloxide direkt wieder für die Herstellung von Metallsalenen einzusetzen, eröffnet sich ein technisch interessanter Weg zu den Metallsalenen unter Vermeidung von Schwermetalle enthaltenden Abfällen.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren veranschaulichen.

Beispiel 1

Herstellung von Kobaltsalen aus Salicylaldehyd, Ethylendiamin und CoO in Propylencarbonat als Lösungsmittel

In 100 ml Propylencarbonat wurden bei 20°C 12,2 g (0,1 mol) Salicylaldehyd gelöst und die Lösung auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur tropfte man innerhalb von 10 Minuten (min) 3 g (0,05 mol) Ethylendiamin zu und rührte noch eine Stunde (h) bei 50°C nach. Dann gab man unter Inertgasatmosphäre 3,75 g (0,05 mol) Co(II)O zu und erhitze 2 h auf 150°C. Man kühlte und filtrierte den Rückstand ab. Nach Waschen mit 20 ml Methanol und Trocknen unter vermindertem Druck erhielt man 15,9 g reines Kobaltsalen in Form violetter Kristalle folgender Zusammensetzung: C = 59,2%; H = 4,3%; O = 9,9%; N = 8,7%; Co = 18,2%.

Das entspricht einer Ausbeute von 95% der Theorie.

Beispiel 2

Herstellung von Kupfersalen in Propylencarbonat als Lösungsmittel

Man setzte Salicylaldehyd und Ethylendiamin wie in Beispiel 1 beschrieben um, gab dann aber anstelle von 3,75 g Co(II)O 4,1 g CuO (0,05 mol) zu. Nach 2stündigem Rühren bei 150°C und Kühlen wurden 15,1 g reines Kupfersalen in Form blavioletter Kristalle isoliert, die folgende Zusammensetzung aufwiesen: C = 58,4%; H = 4,0%; O = 9,8%; N = 8,5% und Cu = 19,5%.

Das entspricht einer Ausbeute von 92% der Theorie.

Beispiel 3

Herstellung von Nickelsalen in Xylol

In 100 ml Xylol wurden 12,2 g Salicylaldehyd vorgelegt und innerhalb von 10 min bei 30 bis 40°C 3 g Ethylendiamin zutropft. Man rührte noch 1 h bei 30 bis 40°C nach und gab dann 3,75 g (0,5 mol) Ni(II)O zu. Anschließend wurde auf 112°C erhitzt und dann noch 2 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und filtriert. Nach dem Trocknen erhielt man 12,4 g Nickelsalen mit einem Ni-Anteil von 17,3%.

Das entspricht einer Ausbeute von 75% der Theorie.

Beispiel 4

Herstellung von Mangansalen aus Mn(II)O

Man löste 12,2 g Salicylaldehyd in 100 ml DMF, dem 5 g Wasser zugesetzt worden waren. Nach Erwärmen der Lösung auf 50°C wurden innerhalb von 10 min 3 g Ethylendiamin zutropft. Danach rührte man noch 1 h bei 50°C und gab dann 3,9 g (0,055 mol) MnO zu. Anschließend erhitze man auf 120°C und rührte 2 h bei dieser Temperatur nach. Dann kühlte man das Reaktionsgemisch ab und filtrierte das auskristallisierte Produkt ab. Man erhielt 14,35 g Mangansalen in Form brauner Kristalle, die einen Mangananteil von 19,3% aufwiesen. Das entspricht einer Ausbeute von 85% der Theorie.

S

19

Beispiel 6

15

Beispiel 7

20

Beispiel 8

30

Beispiel 9

35

Beispiel 10

45

Patentansprüche

- 50



60

65

5

kylgruppe, für Chlor oder eine Nitrogruppe stehen,
oder aber

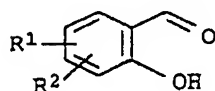
R¹ und R³ für einen annelierten Benzolring stehen und

R² und R⁴ für einen optisch aktiven 2'-Phenyl- α -naphthylrest stehen,

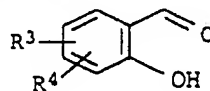
5 R⁵ für eine ggf. substituierte Phenylgruppe oder eine ggf. optisch aktive 1'-Carboxy-1'-alkanyl-gruppe steht,
und

M für eines der Metalle (Co, Ni, Cu, Mn, Mg, Zn oder Sn) steht,

durch Umsetzen von etwa 2 Mol eines ggf. einfach oder mehrfach substituierten Salicylaldehyds der allgemeinen
Formel III und/oder der allgemeinen Formel IIIa

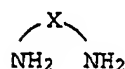


(III)



(IIIa)

mit etwa 1 Mol eines Diamins der allgemeinen Formel IV bzw. durch Umsetzen von etwa 2 Mol eines ggf. substituierten Salicylaldehyds der allgemeinen Formeln III und/oder IIIa mit etwa 2 Mol einesamins der allgemeinen Formel V



(IV)



(V)

bei erhöhter Temperatur in einem geeigneten, ggf. geringe Mengen Wasser enthaltenden organischen Lösungsmittel, unter Inertgasatmosphäre und anschließendes Umsetzen mit einer Verbindung eines der für M angegebenen Metalle, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung eines der für M angegebenen Metalle ein Oxid der Formel MO dieses Metalles verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung der Metallsalene der allgemeinen Formel I als Metallverbindung Kobalt(II)oxid, Nickel(II)oxid, Kupfer(II)oxid oder Mangan(II)oxid verwendet.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von Metallsalenen der allgemeinen Formel I ggf. geringe Mengen Wasser enthaltendes Propylencarbonat, Dimethylformamid, γ -Butyrolacton, Xylol oder 2-Ethyl-hexanol als Lösungsmittel verwendet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von Kobaltsalenen der allgemeinen Formel I Propylencarbonat, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, γ -Butyrolacton oder 2-Ethyl-hexanol als Lösungsmittel verwendet.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung von Mangansalenen der allgemeinen Formel I Dimethylformamid, Xylol oder aber etwa 5 Gew.-% Wasser enthaltendes Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man unsubstituierten Salicylaldehyd als Salicylaldehyd der allgemeinen Formel III verwendet.

8. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man unsubstituiertes Ethylendiamin, ein ggf. optisch aktives substituiertes 1,2-Diamino-hexan, oder aber o-Phenylendiamin als Diamin der allgemeinen Formel IV verwendet.

9. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Anilin oder eine ggf. optisch aktive α -Aminosäure als Amin der allgemeinen Formel V verwendet.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung des Salicylaldehyds der allgemeinen Formel III mit dem Diamin der allgemeinen Formel IV oder dem Amin der allgemeinen Formel V bei Temperaturen von 0 bis 100°C und die Umsetzung des erhaltenen Salens mit dem Metalloxid bei Temperaturen von 100 bis 200°C durchführt.